

Title	多孔質金属の表面特性
Author(s)	袴田, 昌高
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2015), 2015: 105-106
Issue Date	2015
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/197604">http://hdl.handle.net/2433/197604</a>
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

## 多孔質金属の表面特性

### *Surface properties of porous metals*

エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻資源エネルギーシステム学分野 袴田 昌高

#### 背景と目的

ナノメートルオーダーの孔径・リガメント径を有する多孔質金属であるナノポーラス金属（図 1）は脱合金化により容易に調製できる。このナノポーラス金属は微細かつ正負両方の曲率半径を有し、その独特の多孔質構造に由来して表面物性が特異化・顕在化する結果、種々の興味深い特性を発揮する。本研究ではナノポーラス金属の表面特性をさらに活用するための第一歩として、ナノポーラス金の表面をチオール系自己組織化単分子膜（Self-assembled monolayer, SAM）で修飾し、SAM の安定性を電気化学測定により評価した結果、ナノポーラス金に修飾した SAM のほうが、安定に存在できることがわかった。また、電気化学測定前後の X 線光電子分光分析結果からも、ナノポーラス金と SAM が強く吸着していることが示唆された。

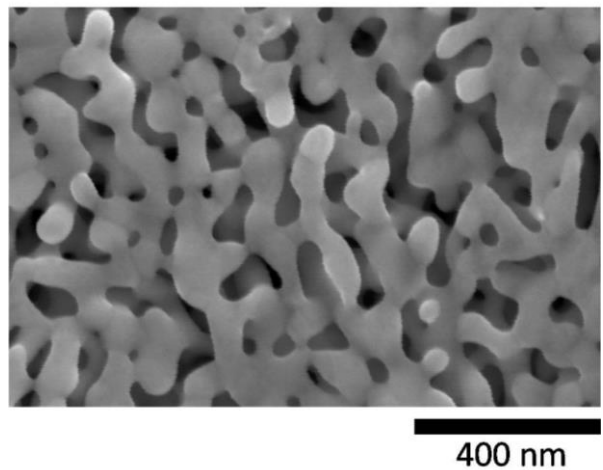


図 1 ナノポーラス金の走査電子顕微鏡写真

このことはナノポーラス金属特有の表面の結晶構造の乱れ（格子ひずみ）に由来すると考えられる。そこで本研究では表面の結晶構造と SAM の吸着性の関係を第一原理計算により明らかにした。

#### 検討内容

面心立方構造の金属 Au 相の (111) 面を露出させた表面原子モデルを作り、この表面の格子定数を  $\pm 5\%$  だけ変化させた 3 種類の表面原子モデル（105%, 100%, 95%モデル）も作った。これらの表面原子モデルに SAM 分子の代表としてメタンチオールを図 2 の位置（T: top, B: bridge, H: hcp, F: fcc）に配置し、ファンデルワールス相互作用を評価できる密度汎関数理論コードである DMol3 により構造最適化後、吸着エネルギー等を評価した。

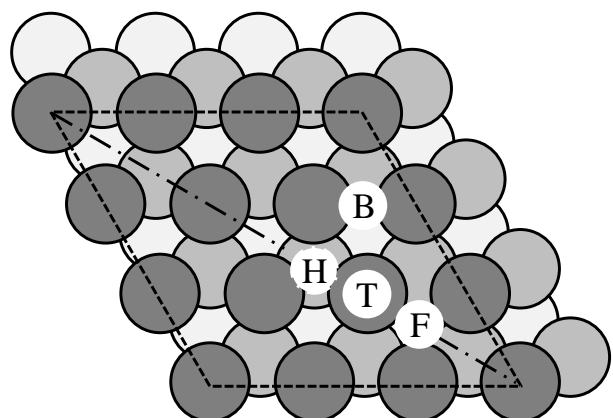


図 2 金 (111) 表面の吸着分子位置

#### 結果及び考察

算出された吸着エネルギー ( $E_{ad}$ ) 等をまとめて表 1 に記す。100%モデルでは、初期のメタン

チオール分子の配置を F, H, B にした場合でも、構造最適化計算ののちのメタンチオール分子の位置は全て T となった。一方、95%モデル、105%モデルでは B 位置が安定になる場合があったが、それでも  $E_{ad}$  はメタンチオールの位置が T のときに最も小さく（負で絶対値が大きく）なった。 $E_{ad}$  は 105%モデルで特に小さく（負で絶対値が大きく）なっており、これらのモデルでは Au-S 原子間距離が短かった。このことから、ナノポーラス金表面の正の格子ひずみに由来して、SAM が安定化することが示唆される。また、電子状態密度 (DoS) の計算により、Au 原子と S 原子の混成も確認された。

表 1 初期および構造最適化後のメタンチオールの配置、Au-S 原子間距離  $d(\text{S-Au})$  および結合エネルギー  $E_{ad}$  ( $\theta$  は単位セルの対角線と Au-S 結合がなす角)

initial site	$\theta$	$d(\text{S-Au})$	95%			100%			105%		
			Optimized site	$d(\text{S-Au})$	$E_{ad}$	Optimized site	$d(\text{S-Au})$	$E_{ad}$	Optimized site	$d(\text{S-Au})$	$E_{ad}$
fcc	0°	2.60	top	2.529	-0.937	top	2.473	-1.037	top	2.422	-1.163
fcc	60°	2.60	bridge	3.010	-0.463	top	2.457	-1.076	bridge	2.416	-1.065
bridge	0°	2.60	bridge	3.081	-0.462	top	2.457	-1.079	bridge	2.422	-1.058
bridge	90°	2.60	top	2.543	-0.936	top	2.455	-1.080	top	2.422	-1.153
top	0°	2.60	top	2.526	-0.935	top	2.460	-1.075	top	2.418	-1.161
top	30°	2.60	top	2.526	-0.942	top	2.455	-1.079	top	2.420	-1.159
hcp	0°	2.60	top	2.523	-0.935	top	2.457	-1.080	bridge	2.424	-1.058
hcp	60°	2.60	top	2.516	-0.935	top	2.456	-1.082	bridge	2.417	-1.066

発表論文：なし

参考論文：なし